

PCT/JP00/09382

日 本 国 特 許 庁 09/936323
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT 28.12.00

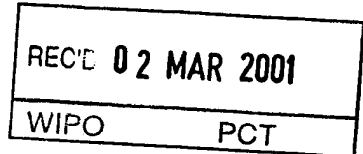
JP00/9382

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 1月11日



出 願 番 号
Application Number:

特願2000-002881

出 願 人
Applicant(s):

日本板硝子株式会社
南 努

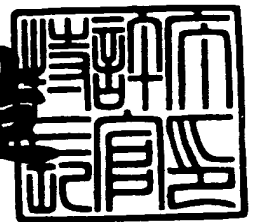
EU

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 2月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3005384

【書類名】 特許願
 【整理番号】 99P471
 【あて先】 特許庁長官 殿
 【国際特許分類】 C03C 17/23

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪狭山市大野台 2-7-1

【氏名】 南 努

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府堺市大美野 128-16

【氏名】 辰巳砂 昌弘

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府堺市中百舌鳥町 6丁目 998-3

【氏名】 忠永 清治

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府河内長野市緑ヶ丘中町 12-5

【氏名】 松田 厚範

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府中央区道修町 3丁目 5番 11号 日本板硝子株式会社内

【氏名】 河津 光宏

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府中央区道修町 3丁目 5番 11号 日本板硝子株式会社内

【氏名】 中村 浩一郎

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府中央区道修町 3丁目 5番 11号 日本板硝子株式会社内

【氏名】 山本 博章

【特許出願人】

【識別番号】 000004008
 【氏名又は名称】 日本板硝子株式会社
 【代表者】 出原 洋三

【特許出願人】

【住所又は居所】 大阪府大阪狭山市大野台 2 - 7 - 1
 【氏名又は名称】 南 努

【代理人】

【識別番号】 100069084
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 大野 精市

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012298
 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9706787

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 パターン膜被覆物品の製造方法および感光性組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 感光性を有する有機金属化合物および加水分解性金属アルコキシドを含む感光性組成物を基材上に塗布し、光照射して塗布膜の露光部を重合させた後、非露光部を溶解、除去するパターン膜被覆物品の製造方法において、前記有機金属化合物はアリル基含有金属アルコキシドであることを特徴とするパターン膜被覆物品の製造方法。

【請求項2】 前記アリル基含有金属アルコキシドはアリルトリメトキシシランまたはアリルトリエトキシシランである請求項1記載のパターン膜被覆物品の製造方法。

【請求項3】 前記加水分解性金属アルコキシドは、ケイ素、チタン、ジルコニウムまたはアルミニウムのアルコキシドを含む請求項1または2記載のパターン膜被覆物品の製造方法。

【請求項4】 前記加水分解性金属アルコキシドは、ケイ素、チタン、もしくはジルコニウムのテトラアルコキシドまたはトリアルコキシド、またはアルミニウムのトリアルコキシドを含む請求項1～3のいずれか1項記載のパターン膜被覆物品の製造方法。

【請求項5】 前記加水分解性金属アルコキシドは、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、トリブトキシアルミニウム、テトラプロポキシジルコニウム、テトラブトキシジルコニウム、テトライソプロポキシチタン、またはテトラブトキシチタン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、およびフェニルトリメトキシシランからなる群より選ばれた少なくとも1種の金属アルコキシドを含む請求項1～4のいずれか1項記載のパターン膜被覆物品の製造方法。

【請求項6】 前記感光性組成物は、前記アリル基含有金属アルコキシドおよび前記加水分解性金属アルコキシドを、前記アリル基含有金属アルコキシド100重量部に対して、前記加水分解性金属アルコキシドを1～50重量部含有する請求項1～5のいずれか1項記載のパターン膜被覆物品の製造方法。

【請求項 7】 前記感光性組成物は、さらに光反応開始剤を、前記アリル基含有金属アルコキシド 1 モルに対して、0.001～0.2 モル含有する請求項 1～6 のいずれか 1 項記載のパターン膜被覆物品の製造方法。

【請求項 8】 前記感光性組成物は、さらに重合促進剤を、モル比で表して、前記金属アルコキシドおよび前記アリル基含有金属アルコキシドの合計 1 モルに対して、0.0005～0.1 モル含有する請求項 1～7 のいずれか 1 項記載のパターン膜被覆物品の製造方法。

【請求項 9】 前記感光性組成物は、さらに水を、モル比で表して、前記加水分解性金属アルコキシドおよび感光性を有するアリル基含有金属アルコキシドの合計に対して 1～20 倍含有する請求項 1～8 のいずれか 1 項記載のパターン膜被覆物品の製造方法。

【請求項 10】 前記感光性組成物は、重量%で表して、
 前記アリル基含有金属アルコキシド 5～95.49%、
 前記加水分解性金属アルコキシド 1～50%、
 前記光反応開始剤 0.5～10%、
 前記重合促進剤 0.01～10%、
 溶媒 0～50%、および
 前記水 3～50%、
 を含む請求項 1～9 のいずれか 1 項記載のパターン膜被覆物品の製造方法。

【請求項 11】 アリル基を有するトリアルコキシシランを含む感光性組成物を基材上に塗布し、光照射して塗布膜の露光部を重合させた後、非露光部を溶解、除去するパターン膜被覆物品の製造方法。

【請求項 12】 前記アリル基を有するトリアルコキシシランはアリルトリメトキシシランまたはアリルトリエトキシシランである請求項 11 記載のパターン膜被覆物品の製造方法。

【請求項 13】 前記感光性組成物は、さらに光反応開始剤を、前記アリル基含有トリアルコキシシラン 1 モルに対して、0.001～0.2 モル含有する請求項 11 または 12 記載のパターン膜被覆物品の製造方法。

【請求項 14】 前記感光性組成物は、さらに重合促進剤を、モル比で表し

て、前記アリル基含有トリアルコキシシラン1モルに対して、0.0005～0.1モル含有する請求項11～13のいずれか1項記載のパターン膜被覆物品の製造方法。

【請求項15】 前記感光性組成物は、さらに水を、モル比で表して、前記アリル基含有トリアルコキシシランに対して1～20倍含有する請求項11～14のいずれか1項記載のパターン膜被覆物品の製造方法。

【請求項16】 前記感光性組成物は、重量%で表して、
前記アリル基を有するトリアルコキシシラン 5～96.49%、
前記光反応開始剤 0.5～10%、
前記重合促進剤 0.01～10%、
溶媒 0～50%、および
前記水 3～50%、
を含む請求項11～15のいずれか1項記載のパターン膜被覆物品の製造方法。

【請求項17】 前記パターン膜被覆物品が光導波路、回折格子、またはマイクロレンズである請求項1～16のいずれか1項記載のパターン膜被覆物品の製造方法。

【請求項18】 アリル基含有金属アルコキシド、光反応開始剤、重合促進剤および水を主成分とする感光性組成物。

【請求項19】 さらに、加水分解性金属アルコキシドを含む請求項18記載の感光性組成物。

【請求項20】 前記加水分解性金属アルコキシドは、ケイ素、チタン、ジルコニウムまたはアルミニウムのアルコキシドを含む請求項19記載の感光性組成物。

【請求項21】 前記加水分解性金属アルコキシドは、ケイ素、チタン、もしくはジルコニウムのテトラアルコキシドまたはトリアルコキシド、またはアルミニウムのトリアルコキシドを含む請求項19記載の感光性組成物。

【請求項22】 前記加水分解性金属アルコキシドは、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、トリブトキシアルミニウム、テトラプロポキシジルコニウム、テトラブトキシジルコニウム、テトライソプロポキシチタン、または

テトラブトキシチタン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、およびフェニルトリメトキシシランからなる群より選ばれた少なくとも1種の金属アルコキシドを含む請求項19記載の感光性組成物。

【請求項23】 前記アリル基含有金属アルコキシドがアリルトリアルコキシシランである請求項18～22のいずれか1項記載の感光性組成物。

【請求項24】 前記アリルトリアルコキシシランがアリルトリメトキシシランまたはアリルトリエトキシシランである請求項23記載の感光性組成物。

【請求項25】 上記、感光性組成物が、重量%で表して、
 アリルトリアルコキシシラン 5～96.49%、
 光反応開始剤 0.5～10%、
 重合促進剤 0.01～10%、
 溶媒 0～50%、および
 水 3～30%、
 を含む請求項23記載の感光性組成物。

【請求項26】 上記、感光性組成物が、重量%で表して、
 アリル基含有金属アルコキシド 5～95.49%、
 加水分解性金属アルコキシド 1～5.0%、
 光反応開始剤 0.5～10%、
 重合促進剤 0.01～10%、
 溶媒 0～50%、および
 水 3～50%、
 を含む請求項18～24のいずれか1項記載の感光性組成物。

【請求項27】 上記、感光性組成物が、さらに酸触媒を0.00002～10重量%含む請求項18～26のいずれか1項記載の感光性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はパターン膜被覆物品の製造方法、特に感光性を有する有機金属化合物を含む感光性組成物を基材上に塗布した後、光照射し重合硬化させた後、光未照射部を取り除くパターン膜被覆物品の製造方法、および感光性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来からパターン膜を形成させるための感光性材料の開発は進められてきており、数多く提案されている。一般的に感光性材料に求められる要求特性は次のようなものが挙げられる。①照射するエネルギーに対して高感度である。②高解像度である。すなわちパターン精度及び加工性が優れている。③基板との密着性が高いことなどである。これまで感光性を有するゾルゲル材料を用いて金属酸化物薄膜のパターンを形成することが試みられている。

【0003】

例えば、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ジルコニウムアルコキシドおよびアクリル酸などからなる感光性材料を用いて、露光・現像（リーチング）によりグレーティングを有する光導波路素子を作製することが述べられている（JOURNAL OF LIGHTWAVE TECHNOLOGY, VOL.16, No.9, pp1640~1646, SEPTEMBER 1998年、SPIE Vol. 3282, 頁17~30、およびSPIE Vol. 3282, 頁50~58）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかし上記方法では、露光後の現像において光未照射部の膜を十分に除去することが困難であり良好なパターンが得られないために、導波路を作製する場合は導波光が漏れたり、回折格子を作製する場合には回折光の明瞭なパターンは得られずぼやけたり回折光同士がつながったりというような問題があった。

【0005】

本発明者らはこのような問題点に着目し、成膜性が優れ、光照射後の現像において光未照射部の膜を完全に除去することができ（いわゆる「リーチングの切れ」がよく）、パターン精度に優れたパターン膜被覆物品の製造方法および感光性組成物を提供することを目的としている。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、感光性を有する有機金属化合物および加水分解性金属アルコキシドを含む感光性組成物を基材上に塗布し、光照射して塗布膜の露光部を重合させた後、非露光部を溶解、除去するパターン膜被覆物品の製造方法において、前記有機金属化合物はアリル基含有金属アルコキシドであることを特徴とするパターン膜被覆物品の製造方法である。

【 0 0 0 7 】

また本発明は、アリル基を有するトリアルコキシシランを含む感光性組成物を基材上に塗布し、光照射して塗布膜の露光部を重合させた後、非露光部を溶解、除去するパターン膜被覆物品の製造方法である。

【 0 0 0 8 】

本発明における感光性組成物で用いられる感光性を有するアリル基含有金属アルコキシドとして、それぞれアリル基を含有するケイ素、チタン、ジルコニウムまたはアルミニウムのアルコキシドを挙げることができる。これらの中でアリル基を有するケイ素アルコキシドが好ましく用いられる。アリル基を有するケイ素アルコキシド（以下、単に「アリルシラン」ということがある）としては、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシランのようなアリル基を有するトリアルコキシシラン、ジアリルジメトキシシラン、ジアリルジエトキシシランのようなジアリルジアルコキシシラン、アリルアミノトリメトキシシランなどが用いられる。それらの中で、アリルトリメトキシシランおよびアリルトリエトキシシランが特に好ましく用いられる。アリルトリクロロシラン、ジアリルジクロロシランなどのクロロアリルシラン系物質も使用することができるが、反応時に塩化水素ガスが発生するので作業環境に配慮する必要がある。

【 0 0 0 9 】

上記感光性を有するアリル基含有金属アルコキシドの含有量は前記感光性組成物中に 5 重量%以上であることが好ましく、95.49 重量%以下であることが好ましい。

【 0 0 1 0 】

本発明における感光性組成物

で用いられる加水分解性金属アルコキシドとしては、ケイ素、チタン、ジルコニウムまたはアルミニウムのアルコキシドを挙げることができる。それらの中でケイ素、チタンまたはジルコニウムのテトラアルコキシドまたはトリアルコキシド、およびアルミニウムのトリアルコキシドが好ましく用いられる。上記テトラアルコキシドおよびアルミニウムのトリアルコキシドとして、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、トリブトキシアルミニウム、テトラプロポキシジルコニウム、テトラブトキシジルコニウム、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン等を例示することができる。

【0011】

そして、ケイ素、チタンまたはジルコニウムのトリアルコキシドとして、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシアルキルトリアルコキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-(N-アリアルミノ)プロピルトリメトキシシラン、(2-シクロヘキセニル-2-エチル)トリアルコキシシラン、5-(ビシクロヘプテニル)トリアルコキシシラン、(アクリロキシメチル)フェネチルトリアルコキシシラン、1,1-ビス(トリアルコキシシリルメチル)エチレン、ビス(トリエトキシシリル)エチレン、ビス(トリエトキシシリル)-1,7-オクタジエン、ブテニルトリエトキシシラン、(3-シクロペンタジエニルプロピル)トリエトキシシラン、5-ヘキセニルトリアルコキシシラン、O-(メタクリロキシエチル)-N-(トリエトキシシリルプロピル)ウレタン、1,7-オクタジエニルトリエトキシシラン、7-オクテニルトリアルコキシシラン、(2,4-ペンタジエニル)トリアルコキシシラン、スチリルエチルトリメトキシシラン、ビニルトリイソプロペノキシシラン；チタンアリアルアセトアセテートトリイソプロポキシド、チタンメタクリレートトリイソプロポキシド、チタンメタクリルオキシエチルアセトアセテートトリイソプロポキシド、(2-メタクリルオキシエトキシ)トリイソプロポキシチタネート；ジルコニウムメタクリルオキシエチルアセトアセテートトリイソプロポキシドなどが例示で

きる。

【0012】

またジ- s - ブトキシアルミノキシトリエトキシシランのような異種金属アルコキシドも用いられる。加水分解性金属テトラアルコキシドは、オリゴマー（例えば平均重合度が5以下のオリゴマー）でもよく、また一部または全部が加水分解していてもよい。ただし、加水分解性金属テトラアルコキシドの含有量をモル%または重量%などで表す場合は、そのモノマーまたは加水分解前の物質について表すものとする。

【0013】

これら加水分解性金属アルコキシドは必要に応じて、アセチルアセトン、メチルアセチルアセトン、エチルアセチルアセトン、ジエチルアセチルアセトンのような β -ジケトンなどの配位子でキレート化してもよい。アセチルアセトンアルミニウムやチタニウムアセチルアセトナートは後述の重合促進剤の作用を兼ね備えている。

【0014】

これら加水分解性金属アルコキシド中で、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、およびテトラブトキシジルコニウムが特に好ましく用いられる。例えばテトラブトキシジルコニウムを使用すると膜の硬度をさらに上げることができる。またジルコニウムアルコキシドやチタンアルコキシドを使用または併用することにより、膜の屈折率を高めて所望の値にすることができる。

【0015】

本発明における感光性組成物に上記加水分解性金属アルコキシドを含ませることにより、強固なネットワークの膜を形成したり、膜の耐薬品性を上げたり、膜の耐候性を向上させることができる。これらの加水分解性金属アルコキシドの量は、あまり多すぎると相対的に前記アリル基含有金属アルコキシドの量が低下するので、アリルシランに対して1～50重量%が好ましい。より好ましくは5～40重量%である。上記加水分解性金属アルコキシドの含有量は前記感光性組成物中に1重量%以上であることが好ましく、50重量%以下であることが好ましい。本発明におけるアリルシランとしてアリルトリメトキシシラン、アリルトリ

エトキシシランのようなトリアルコキシシランが用いられる場合は、感光性組成物中に上記加水分解性金属アルコキシドを含有させなくてもよい。加水分解性金属アルコキシドを含有させない場合、前記アリル基含有金属アルコキシドの含有量は前記感光性組成物中に、96.49重量%以下であることが好ましい。しかし、膜強度をさらに高くしたり、膜の耐薬品性をさらに上げたり、膜の耐候性をさらに向上させる場合には上記加水分解性金属アルコキシドを添加することが好ましい。

【0016】

本発明における感光性組成物は、前記加水分解性金属アルコキシドおよび感光性を有するアリル基含有金属アルコキシドを加水分解するための水、ならびに、必要に応じて、前記加水分解を促進するための触媒、光反応開始剤、重合促進剤、溶媒を含有する。水の含有量は、触媒水溶液の水も含めて、必要な化学量論比の0.8~30倍であり、モル比で表して、前記加水分解性金属アルコキシドおよび感光性を有するアリル基含有金属アルコキシドの合計に対して1~20倍が好ましく、より好ましくは2~10倍である。そして感光性組成物中の好ましい水含有量は通常、3~50重量%、より好ましくは5~30重量%である。ただし、前記加水分解性金属アルコキシドおよび感光性を有するアリル基含有金属アルコキシドがすでに部分的にまたは全面的に加水分解されているときは、水の含有量はゼロまたは上記よりも少量でよい。

【0017】

前記触媒は、必須ではないが含有させることが好ましい成分であり、塩酸、硝酸(HNO_3)、硫酸などの無機酸類、酢酸、しゅう酸、蟻酸、プロピオン酸、p-トルエンスルホン酸などの有機酸類が用いられる。触媒の含有量は、酸の種類およびプロトン酸としての強さ(弱酸、強酸)によって異なるが、少なすぎると加水分解・脱水縮合反応の進行が遅くなり、多すぎると縮合反応が進みすぎて分子量が大きくなりすぎ、沈殿物や塗布液のゲル化を生じやすくなるので好ましくない。したがって添加する酸触媒の量は、例えば、酸触媒として塩酸を用いる場合については、モル比で表して、前記加水分解性金属アルコキシドおよび感光性を有するアリル基含有金属アルコキシドの合計1モルに対して、0.01ミリ

モル～100ミリモル(0.00001～0.1モル)が好ましく、より好ましくは0.05ミリモル～50ミリモルである。そして感光性組成物中の好ましい酸触媒含有量は通常、0.00002～10重量%、より好ましくは0.0001～1重量%である。ただし、前記加水分解性金属アルコキシドまたは感光性を有するアリル基含有金属アルコキシドがすでに部分的にまたは全面的に加水分解されているときは、酸触媒の含有量はゼロまたは上記よりも少量でよい。

【0018】

本発明における感光性組成物で用いられる光反応開始剤は、必須ではないが含有させることが好ましい成分であり、前記感光性を有するアリル基含有金属アルコキシド中の重合性炭素-炭素二重結合を有するアリル基に光を照射させた際に光重合を開始、促進させるものであり、ベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、過酸化ベンゾイル、1-ヒドロキシシクロヘキシル-1-フェニルケトン(チバガイギー社、「イルガキュア184」)、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン(メルク社、「ダロキュア1173」)、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン(メルク社、「ダロキュア1116」)、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン(チバガイギー社、「イルガキュア651」)等が好適に用いられる。光反応開始剤の含有量は前記アリル基含有金属アルコキシド1モルに対して、0.001～0.2モルであることが好ましく、また感光性組成物中の光反応開始剤の含有量は0.1～20重量%であることが好ましく、さらに好ましくは0.5～10重量%である。

【0019】

本発明で用いられる重合促進剤は、必須ではないが含有させることが好ましい成分であり、前記金属アルコキシドおよび前記アリル基含有金属アルコキシドが加水分解した後に縮重合して、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ の結合を形成する際の重合促進の触媒としての役割を有している。重合促進剤としては、トリエチルアミン、*n*-ブチルアミンなどの有機アミン;アセチルアセトンでキレート化したアセチルアセトンアルミニウム、チタニウムアセチルアセトナート、クロムアセチルアセト

ナート等の金属アセチルアセトナート；オクチルスズ、塩化第二錫などの錫化合物が好適に用いられる。重合促進剤の含有量は、モル比で表して、前記金属アルコキシドおよび前記アリル基含有金属アルコキシドの合計1モルに対して、0.0005～0.1モルであることが好ましく、また感光性組成物中の重合促進剤の含有量は0.01～10重量%であることが好ましく、さらに好ましくは0.05～10重量%である。

【0020】

本発明で使用される溶媒である有機溶剤は、必須ではないが含有させることが好ましい成分である。前記金属アルコキシドおよび前記アリル基含有金属アルコキシドが加水分解するときに発生するアルコール自体が溶媒となるので特別に添加しなくてもよい場合がある。しかし、通常は、被覆の形成方法の種類によって適した溶媒が使用される。被覆の形成方法としては、キャスト法、ディップコート法、グラビアコート法、フレキソ印刷法、ロールコート法などが好適に使用されるが、キャスト法やディップコート法で用いられる有機溶剤は蒸発速度の大きな溶媒が好適である。すなわち、溶媒の蒸発速度があまりにも小さいと塗膜の乾燥が遅いので液の流動性が高くなり均一な塗膜が形成されない場合があるので、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、tert-ブトキシアルコールなどのような蒸発速度の大きいアルコール系の溶媒が好適に使用できる。

【0021】

一方グラビアコート法、フレキソ印刷法、ロールコート法に使用される有機溶剤は、以下に述べるような、蒸発速度の極めて小さい溶媒が好適である。これは蒸発速度が大きすぎる溶媒では、十分にレベリングが行われないうちに溶媒が蒸発してしまうため塗布外観が汚くなる場合があるからである。溶媒の蒸発速度は、酢酸ブチルのそれを100とした相対蒸発速度指数で、一般的に評価されている。この値が40以下の溶媒は極めて小さい蒸発速度をもつ溶媒として分類されており、このような溶媒がグラビアコート法、フレキソ印刷法、ロールコート法の有機溶媒として好ましい。たとえばエチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、エチレングリコール、トリプロピレングリコ

ール、ジアセトンアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、などが挙げられる。

【0022】

本発明に使用されるコーティング液の溶媒としては、上記のような溶媒の一種が望ましいが、コーティング方法やコーティング液の特性に応じて上記の溶媒を複数混合して用いても構わない。

【0023】

溶媒の含有量は、モル比で表して、前記金属アルコキシドおよび前記アリル基含有金属アルコキシドの合計に対して0.3～5倍が好ましく、より好ましくは0.5～3倍であり、感光性組成物中の溶媒含有量は0～50重量%であることが好ましく、さらに好ましくは0～20重量%である。

【0024】

本発明における感光性組成物には、諸種の添加剤を加えてもよい。例えば膜厚みを大きくする膜厚増加剤、増粘剤、レベリング剤、フローコントロール剤などがこれらの例として挙げられる。例えば、ジメチルポリシロキサンなどのシリコン、ポリエチレングリコールなどのグリコール類を例示できる。

【0025】

本発明における感光性組成物は最終的には光照射によってパターン形成を行う必要があるためパターン加工性の観点からはシロキサンポリマーを有機溶媒またはアルカリ水溶液に溶解する必要がある。従って前記金属アルコキシドおよび前記アリル基含有金属アルコキシドの重合度を上げすぎるとリーチングしにくくなるので加水分解条件には注意が必要になってくる。アリル基含有金属アルコキシド、加水分解性金属アルコキシド、および必要に応じて加水分解触媒、光反応開始剤、重合促進剤、水および溶媒を含有する感光性組成物は、これらを配合した後に、室温～50℃で30分～12時間、反応させて加水分解させることにより調製される。

【0026】

本発明の感光性組成物は、重量%で表して、
アリル基を有する金属

アルコキシド 5～95.49%、
 加水分解性金属アルコキシド 1～50%、
 光反応開始剤 0.5～10%、
 重合促進剤 0.01～10%、
 溶媒 0～50%、および
 水 3～50%、

を含むことが好ましい。

【0027】

また、本発明の感光性組成物は、重量%で表して、

アリル基を有するト

リアルコキシシラン 5～96.49%、
 光反応開始剤 0.5～10%、
 重合促進剤 0.01～10%、
 溶媒 0～50%、および
 水 3～50%、

を含むことが好ましい。

【0028】

本発明に用いる基材としては、平板状、曲板状、棒状等の任意の形状のものが用いられる。基材として基材表面の反り量（基材の表面方向の単位長さあたりのその表面に垂直な方向の熱変形長さ）が小さいことが望ましい。反り量がこの範囲を越えると膜の成形過程において基板と膜が界面で剥離もしくは膜に亀裂を生じるおそれがあるので、基材の材料、寸法、形状を選ぶことが好ましい。

【0029】

また、この基材は $5 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 以下の線膨張率を有することが好ましい。基材の線膨張率が $5 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ を超えると、例えばポリプロピレン（ $9 \sim 15 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ ）のような高い熱膨張係数を有するプラスチック基材の場合、オルガノポリシロキサン膜の成形過程において基材と膜が界面で剥離したり、膜に亀裂を生じるからである。通常は無機ガラスは $5 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 以下の線膨張率を有する。また基材の少なくとも表面は酸化物であることが好ましい。もし膜と接する基

材表面が酸化物でない場合、膜の成形過程において付着強度が下がり、場合によっては基材と膜が界面で剥離を生じるからである。好ましい基材の材質の例として、珪酸塩系ガラス、ホウ酸系ガラス、リン酸系ガラス等の酸化物ガラス、石英、セラミックス、金属、シリコン、エポキシ樹脂、ガラス繊維強化ポリスチレンなどを挙げることができる。金属はそのままでは膜が接合しないが、あらかじめ金属の表面を酸化剤で処理しておけば基材として使用することができる。このなかでも、コストの点からは、フロートガラス（線膨張係数： $1 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ ）が好ましく、熱膨張係数の点からは、石英ガラス（線膨張係数： $8 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ）、ゼロ膨張ガラス（線膨張係数： $-3 \sim 0.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 、商品名：ネオセラム、ゼロデュアガラス）が最も好ましい。また集積光学素子を製造する場合には、シリコン基板（線膨張係数： $41.5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ）を用いてもよい。

【0030】

上記感光性組成物を、所定形状の基材例えば基板の上に $0.5 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ のウェット厚みに塗布して、塗膜を形成した後、その塗膜の上に所定の形状の光透過領域と光遮蔽領域のパターンを有するフォトマスクを配置し、そのフォトマスクを介して紫外線を、照射される位置での光強度が $1 \sim 200 \text{ mW}/\text{cm}^2$ になるように、1秒～30分間塗膜に照射して、フォトマスクの光透過領域に対応する露光塗膜部分を重合させ、フォトマスクの光遮蔽領域に対応する非露光塗膜部分をアルコールまたはアルカリ水溶液でリーチング（溶解除去）し、その後 $80 \sim 350^{\circ}\text{C}$ で10分～5時間加熱することにより硬化させて、厚みが $100 \text{ nm} \sim 50 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは厚みが $100 \text{ nm} \sim 10 \mu\text{m}$ の、上記フォトマスクの光透過領域パターンに一致する形状のパターン膜が被覆された物品、例えば光導波路素子、回折格子その他の光学素子が得られる。前記光照射により、非露光の塗膜部分では、アリル基含有金属アルコキシドの光重合（アリル基の重合性炭素-炭素二重結合が開いて他との結合）は生じず、溶剤によりアリル基含有金属アルコキシドは加水分解性金属アルコキシドの加水分解物とともに溶解除去される。露光された塗膜部分中のアリル基含有金属アルコキシドはその中の重合性炭素-炭素二重結合が開いて再結合することにより重合されて、溶剤に不溶となり、続く加熱処理により露光塗膜部分のアリル基含有金属アルコキシドおよび

加水分解性金属アルコキシドの加水分解・脱水縮合反応が完成して硬化する。

【0031】

本発明の感光性組成物は上述のように、塗布膜の一部を光照射により重合硬化させた後、光未照射部を溶解、除去するパターン膜被覆物品の製造に用いられるが、その他に、基材と種々の表面形状を有する型材との間に感光性組成物を配置し、必要に応じてプレスし、その後に全体を光照射して重合硬化させて、その型材の表面を転写された表面形状を有する膜を基材に接着した、マイクロレンズ、回折格子、光導波路などの光学素子その他の被覆物品を製造することができる。

【0032】

【発明の実施の形態】

以下に本発明を具体的に説明する。

【実施例1】

感光性組成物の調製

ジルコニウムテトラブトキシド7.67gをとり、アセト酢酸エチル3.39gを加えて0.5時間攪拌する。次にこれにアリルトリエトキシシラン12.9gを加えて0.5時間攪拌した後、これに0.06重量%濃度の HNO_3 水溶液3.6gを加えて3時間、溶液が均一になるまで攪拌する。その後、これに光反応開始剤のベンゾインイソブチルエーテル0.80gと重合促進剤であるアセチルアセトンアルミニウム0.032gを加えてさらに2時間攪拌し感光性組成物を調製した。

【0033】

厚み0.5mmで2cm×2cmの石英基板（屈折率1.46）をイソプロピルアルコール中で20分間超音波洗浄し、純水中でさらに20分間超音波洗浄した。これに上記感光性組成物を滴下し、スピンコートして組成物を前記基板上に均一に塗布した。これを90℃で10分間加熱して乾燥した。フォトマスク（2cm×2cmの大きさでその中央に長さ2cmで幅が15μmの細長い紫外光透過部を20μmの間隔を隔てて平行に2本設けてあり、その他の部分は紫外線を遮蔽する。）を塗布膜面に乗せ、これを窒素雰囲気下に置き、30cm上方の距離から5eV（波長365nm）の紫外線を10分間照射した。膜面にお

ける紫外線の強度は 10 mW/cm^2 であった。この照射により、膜中の露光部分（前記紫外光透過部に対応する部分）では、アリルトリエトキシシランのアリル基が有する重合性炭素-炭素二重結合が開いてアリルトリエトキシシランの重合体（イソプロピルアルコールに非溶解）が生成される。しかし非露光部分（前記紫外遮蔽部に対応する部分）はそのような重合体は生成されずイソプロピルアルコールに溶解性を有する。露光終了後、基板をイソプロピルアルコール中に浸漬して洗って膜の非露光部分を溶解、除去した。150℃で1時間加熱、乾燥することにより、アリルトリエトキシシランおよびジルコニウムテトラブトキシドの加水分解・脱水縮重合反応が完成して、石英基板上にそれぞれ、幅 $15 \mu\text{m}$ 、高さ $12 \mu\text{m}$ で長さ 2 cm の2本の導波路コア（屈折率1.47）が $20 \mu\text{m}$ の間隔を隔てて平行に配置されたリッジ型光導波路を得た。SEM（走査型電子顕微鏡）観察の結果、2つの導波路コアの間の石英基板部分には非露光部分残留物が全く観察されず、紫外線非露光部分のリーチングがきれいにおこなわれたことがわかった。

【0034】

〔比較例1〕

上記実施例1の感光性組成物の調製において使用したアリルトリエトキシシラン12.9gに代えてトリメトキシシリルプロピルメタクリレート1.0gを使用する他は実施例1と同様のモル比にて感光性組成物を調製した。

【0035】

上記感光性組成物を、上記実施例1と同様にして、石英基板上に塗布、乾燥、紫外線照射、非露光部分除去および加熱を行ってリッジ型光導波路を得た。導波路コア（屈折率1.47）の寸法は幅 $15 \mu\text{m}$ 、高さ $12 \mu\text{m}$ であった。SEM（走査型電子顕微鏡）観察の結果、2つの導波路コアの間の石英基板部分には非露光部分残留物が石英基板部分の面積の約5%の広さで残っていることが観察された。

【0036】

〔実施例2〕

感光性組成物の調製

アリルトリメトキシシラン 16.2 g に 0.06 重量%濃度の HNO_3 水溶液 3.6 g を加えて 3 時間、溶液が均一になるまで攪拌する。その後、光反応開始剤のベンゾインイソブチルエーテル 0.8 g と重合促進剤であるアセチルアセトンアルミニウム 0.32 g を加えてさらに 1 時間攪拌することにより感光性組成物を調製した。

【0037】

上記感光性組成物を用い、上記実施例 1 で非露光部分除去でのイソプロピルアルコールに代えて濃度 5 重量%の NaOH 水溶液を用いた他は上記実施例 1 と同様にして、石英基板上に塗布、乾燥、紫外線照射、非露光部分除去、加熱を行ってリッジ型光導波路を得た。導波路コア（屈折率 1.465）の寸法は幅 $15\ \mu\text{m}$ 、高さ $13\ \mu\text{m}$ であった。SEM（走査型電子顕微鏡）観察の結果、2 つの導波路コアの間の石英基板部分には非露光部分残留物が全く観察されなかった。

【0038】

〔実施例 3〕

感光性組成物の調製

アリルトリエトキシシラン 16.2 g に、テトラエトキシシラン 8.3 g を加え、それに 0.06 重量%濃度の HNO_3 水溶液 3.6 g を加えて 3 時間、溶液が均一になるまで攪拌する。その後、光反応開始剤のベンゾインイソブチルエーテル 0.08 g と重合促進剤であるアセチルアセトンアルミニウム 0.03 g を加えてさらに 1 時間攪拌し感光性組成物を調製した。

【0039】

上記感光性組成物を用い、実施例 2 で用いたフォトマスクの代わりにフォトマスク（ $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ の大きさで、幅 $10\ \mu\text{m}$ 、長さ 2 cm で、間隔が $10\ \mu\text{m}$ のストライプ状の紫外光透過部を約 1000 個平行に設けた）を用いた他は、上記実施例 2 と同様にして、石英基板上に塗布、乾燥、紫外線照射、非露光部分除去、加熱を行って回折格子を得た。回折格子の各凸部の寸法は幅 $10\ \mu\text{m}$ 、長さ 2 cm 、高さ $10\ \mu\text{m}$ であった。He-Ne レーザより発振する 632.8 nm のビームを用いて回折の状態を観察したところ、1 次回折光および 2 次回折光がともにきれいに観察された。また SEM（走査型電子顕微鏡）観察の結果、回折格

子各凸部の間の石英基板部分には非露光部分残留物が全く観察されなかった。

【0040】

〔比較例2〕

上記比較例1で調製した感光性組成物を用いて、上記実施例3と同様にして、石英基板上に塗布、乾燥、紫外線照射、非露光部分除去、加熱を行って、実施例3とほぼ同一寸法の回折格子を得た。He-Neレーザより発振する632.8nmのビームを用いて回折の状態を観察したところ、規則正しい回折光として観察されなかった。またSEM(走査型電子顕微鏡)観察の結果、回折格子各凸部の間の石英基板部分には非露光部分残留物が、石英基板部分の面積の約5%にわたって所々に観察された。

【0041】

〔比較例3〕

トリメトキシシリルプロピルメタクリレート24.8gに0.06重量% HNO_3 水溶液3.6gを加えて3時間、溶液が均一になるまで攪拌する。その後、光反応開始剤のベンゾインイソブチルエーテル0.8gと重合促進剤であるアセチルアセトンアルミニウム0.32gを加えてさらに1時間攪拌することにより感光性組成物を調製した。

【0042】

上記感光性組成物をディップコーティング法により石英基板上に塗布したが、風乾している間に基板上のゾルが島状や液滴状に凝集し、平滑な塗膜として得られなかった。

【0043】

〔比較例4〕

トリメトキシシリルプロピルメタクリレート19.8gにテトラエトキシシラン4.17g、0.06重量% HNO_3 水溶液3.6gを加えて3時間、溶液が均一になるまで攪拌する。その後、光反応開始剤のベンゾインイソブチルエーテル0.80gと重合促進剤であるアセチルアセトンアルミニウム0.32gを加えてさらに1時間攪拌することにより感光性組成物を調製した。

【0044】

上記感光性組成物をディップコーティング法により石英基板上に塗布した後、実施例3と同様に紫外線照射、非露光部分除去、加熱を行って回折格子を作製した。SEM観察で非露光部分に残留物が観察され、He-Neレーザーの632.8nmのビームを試料に照射して回折光を観察したところ明瞭な回折光は観察されず、光はぼやけたり、回折光同士がつながったりというような状況であった。

【0045】

〔比較例5〕

ビニルトリエトキシシラン19.3gに0.06重量% HNO_3 水溶液3.6g加えて3時間、溶液が均一になるまで攪拌する。その後、光反応開始剤のベンゾインイソブチルエーテル0.8gと重合促進剤であるアセチルアセトンアルミニウム0.32gを加えてさらに1時間攪拌することにより感光性組成物を調製した。

【0046】

上記感光性組成物を用い、上記実施例3と同様にして、石英基板上に塗布、乾燥、紫外線照射した。紫外線照射が終わった塗膜をイソプロピルアルコールでリンスすると、非露光部のみならず露光部もリーチングされてしまい、光照射しても重合しなかった。

【0047】

〔比較例6〕

ビニルトリエトキシシラン15.2gにテトラエトキシシラン4.17g、0.06重量% HNO_3 水溶液3.6gを加えて3時間、溶液が均一になるまで攪拌する。その後、光反応開始剤のベンゾインイソブチルエーテル0.80gと重合促進剤であるアセチルアセトンアルミニウム0.32gを加えてさらに1時間攪拌することにより感光性組成物を調製した。

【0048】

上記感光性組成物をディップコーティング法により石英基板上に塗布した後、実施例3と同様に、マスキング、紫外線照射、非露光部分除去、加熱を行って回折格子を作製した。SEM観察で露光部分以外でも膜がリーチングされているのが観察され、キレイなストライプ状のパターンは得られなかった。、He-Neレー

ザーの632.8nmのビームを試料に照射して回折光を観察したところ明瞭な回折光は観察されず、光はぼやけたり、回折光同士がつながったりというような状況であった。

【0049】

【発明の効果】

本発明によれば、感光性組成物を基板に塗布し、所定のパターンのフォトリソマスクを介して光照射した後、非露光部を有機溶媒またはアルカリ水溶液などでリーチングすれば、露光部と非露光部の境界がはっきりした精度に優れた微細パターン膜が得られ、従って耐熱性、耐水性、耐薬品性等の特性が高い、光導波路、回折格子などの光学素子として用いられるパターン膜被覆物品が得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 成膜性が優れ、光照射後の現像において光未照射部の膜を完全に除去することができ、パターン精度に優れたパターン膜被覆物品の製造方法および感光性組成物を提供する。

【解決手段】 感光性を有する有機金属化合物および加水分解性金属アルコキシドを含む感光性組成物を基材上に塗布し、光照射して塗布膜の露光部を重合させた後、非露光部を溶解、除去するパターン膜被覆物品の製造方法において、前記有機金属化合物はアリル基含有金属アルコキシドであることを特徴とするパターン膜被覆物品の製造方法である。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-002881
受付番号	50000015173
書類名	特許願
担当官	寺内 文男 7068
作成日	平成12年 1月25日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年 1月11日
【特許出願人】	
【識別番号】	000004008
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号
【氏名又は名称】	日本板硝子株式会社
【特許出願人】	
【識別番号】	592195919
【住所又は居所】	大阪府大阪狭山市大野台二丁目7番1号
【氏名又は名称】	南 努
【代理人】	申請人
【識別番号】	100069084
【住所又は居所】	東京都港区海岸2丁目1番7号 日本板硝子株式 会社特許部内
【氏名又は名称】	大野 精市

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004008]

1. 変更年月日 1990年 8月22日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号
氏 名 日本板硝子株式会社
2. 変更年月日 2000年12月14日
[変更理由] 住所変更
住 所 大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号
氏 名 日本板硝子株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [592195919]

1. 変更年月日 1992年 7月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪狭山市大野台二丁目7番1号

氏 名 南 努

